

補助事業番号 2021M-225

補助事業名 2021年度 高速逐次添加を可能とするフロー連続添加装置の開発と

新規素材創生への展開 補助事業

補助事業者名 北海道大学 大学院理学研究院化学部門 永木愛一郎

1 研究の概要

補助事業者らは、フローマイクロリアクター研究に従事し、これを用いたフローマイクロアニオン重合を進めてきた。本補助事業では、本フロー合成技術の機械化による連続添加およびこれを用いた統計コポリマー合成への展開を目指して研究を行った。

2 研究の目的と背景

アニオン重合は、スチレンなどのモノマーに対し、アルキルリチウム種などの開始剤を作用させてアニオン性成長末端が伸長していく重合反応である。分子量、分子量分布の制御に優れたりリビング重合であるため、そのため構造制御が容易で、ブロックポリマーやスターポリマーの合成が可能であり、さらに反応は効率的に進行するため、モノマーがほぼ完全にコンバージョンするなどの特徴がある。しかし、反応性が高いため、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ などの極低温条件が必要であり、また高真空条件での反応を行う必要があるため特殊なガラス器具などが必要であり、大量合成が困難といった課題があった。

これに対し補助事業者らはフローマイクロリアクターを用いたアニオン重合の研究を行ってきた。特に、フローマイクロリアクターの特徴である高速な混合および精密な温度制御を活用することで、分子量、分子量分布を制御したポリスチレンのアニオン重合を、従来は困難な室温条件において達成している。さらに、これを応用することで、ポリメタクリレートやポリアクリレート、ペルフルオロ系ポリマーのアニオン重合を達成している。加えて、ビニル基などの反応性官能基を有する開始剤や、ブロモ基などの反応性官能基を有するモノマーを利用したアニオン重合を報告している。さらに、量産化の観点においては、4時間の連続運転で500 gもの、分子量、分子量分布が制御されたポリスチレンをえることにも成功している。本補助事業では、これらを発展させ、より精密な高分子材料合成が可能なフローアニオン重合装置、とくにブロックコポリマーや統計コポリマー合成に必須である追添加が可能な合成装置の開発を目標として研究を行った。

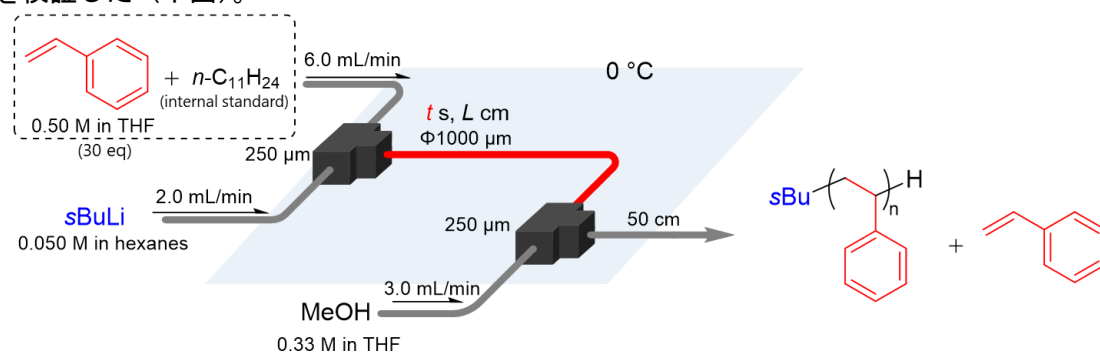
3 研究内容

(1) フローマイクロ型アニオン重合装置の開発に関する研究

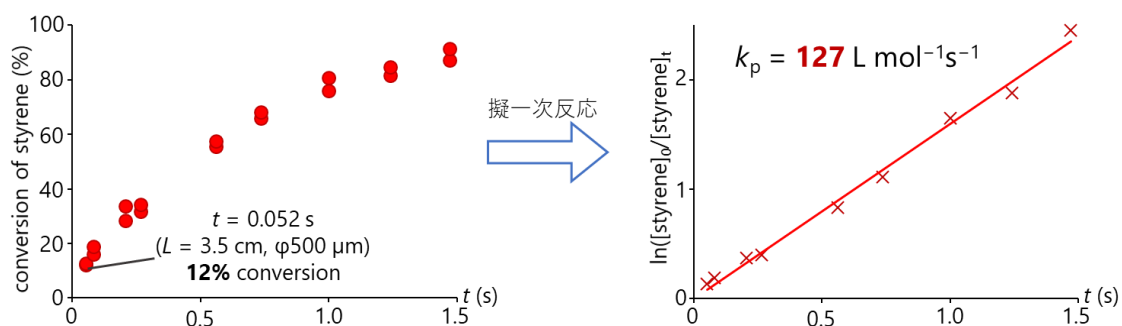
まず統計コポリマー合成に必須であるフローマイクロ型重合装置におけるマイクロチューブリアクターおよびマイクロミキサーの設計および検証を行い実用に耐えるフローマイクロリアクターの設計を行った。ステンレスやテフロンなど各種材質のチューブリアクターおよびマイクロミキサーを準備し、これらの送液テストを行った。さらにチューブリアクターおよびマイクロミキサーの内部流路が、混合効率やポンプ圧力に及ぼす影響の検証を行

った。その結果、太いチューブリアクターでは流速を飛躍的に大きくできるため量産化においては有効であることがわかったものの、熱効率や混合効率が1/16インチのチューブリアクター（内径1000 μm 以下）のものに比べ大きく悪化することが示唆された。最終的に、ステンレス製のチューブリアクターおよびマイクロミキサーの内径500から1000 μm のものを選定した。加えてマイクロミキサーの形状の検証を行った。二液が正面から衝突するT字型ミキサーおよび鈍角で衝突するY字型ミキサー、鋭角で衝突するV字型ミキサーそれぞれを作成し、その混合効率を検証した。その結果、V字型が最も混合効率が良いことが実験的およびシミュレーションの結果より明らかとなった。

二液混合システムの高速度が達成できたことから、高速添加の原理実証を行った。下図に示すフローアニオン重合システムを構築し、ステンレスチューブ反応器R1の長さを順次変化させることで、そこを通過する時間（すなわち反応時間）を変化させ、モノマーの消費量を検証した（下図）。



各滞留時間におけるモノマー（スチレン）の消費量を下図に示す。本反応は数秒程度で完結するほどの高速な反応であるが、本装置を用いることにより時間経過を可視化することができた。さらに本反応を擬一次反応と仮定し、反応速度を算出したところ、127 $\text{L/mol}\cdot\text{s}$ と求まった。もし仮に前図のT字型混合器M1における混合が秒スケールとすると、それ以下の反応時間において原料消費が直線的に変化するとは考えられない。すなわちM1における混合は数ミリ秒あるいはそれ未満の時間スケールで進行していることがこの結果より確認された。同様の理由により混合器M2におけるメタノールによる反応停止もまた速やかに進行したことからM2の混合速度も極めて高速であることがわかる。したがって、混合器および反応器の精査によりミリ秒スケールの反応時間を正確にコントロール可能な本システムを構築でき、これを活用し、極めて高速なため従来法では測定できない各種モノマーの反応速度を見積もることができた。



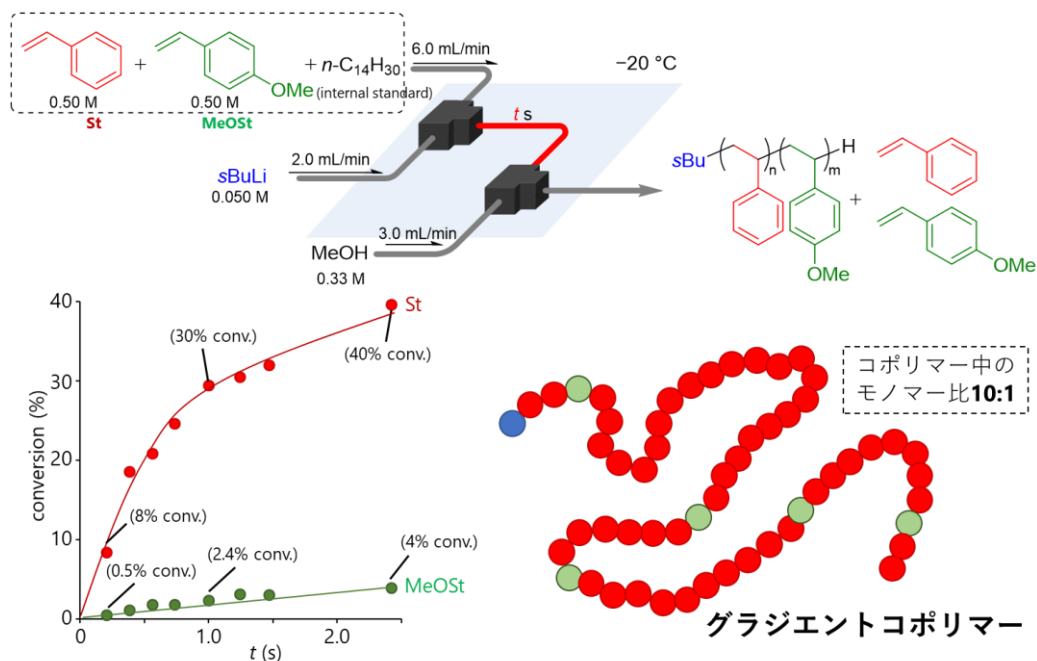
(2) 二種モノマーを用いたフローマイクロ型アニオン重合に関する研究

次に二種類のモノマーを添加するフローマイクロリアクターの開発と、これを用いた単独重合の検討を行った。二台のシリンジポンプを用いた1回添加型のフローマイクロリアクターを設計し、これを用いたスチレン類の重合を行った。滞留時間制御および精密温度制御により1秒未満という極めて短い時間におけるモノマー追添加が可能であり、対応するポリスチレン類が得られた。さらに同様の方法をメタクリル酸エステル類にも適用することで、ポリ(メタクリル酸エステル)類を合成に成功した。

さらに堀場製作所と共同で他送液型ポンプを製作し、これの試運転を行った。任意の流速割合で複数の流路に送液が可能であることを確認した。特に背圧の高いチューブ型のフローマイクロリアクターに接続した際にも安定的な流速で送液が可能であったことから、本研究課題の最終的な目標である追添加システムへの適用が可能であることが示唆された。

そこで複数モノマーを用いたアニオン共重合およびアニオンランダム共重合の検討を行った。上記検討により短時間におけるアニオン重合の反応速度を見積もることができるようになったため、これを用いた反応解析を最初に行った。すなわちアニオン共重合の各反応時間における原料の消費量を確認することで、高分子鎖に導入されたモノマーの割合を確認するための技術開発である。

実際に、スチレン(St)と4-メキシスチレン(MeOSt)の共重合を検討した。下図に示すフロー装置を用いた反応を行ったところ反応開始から1秒以内の条件においては消費量の比が同じであることがわかった。すなわち初期においてはおよそ16:1の割合でそれぞれのモノマーが導入されたことがわかった。さらに反応時間を延長するとスチレンの導入率が減少し、最終的に10:1となったことから、グラジエント化することが示唆された。すなわち本重合系においてコポリマーの可視化を達成した。さらにFineman-Ross法による初期条件検討を行った。Fineman-Ross法とは共重合のコンバージョン比から、任意の割合でモノマーをコポリマーに導入するためのこれらモノマーの初期濃度を与えるものである。複数の反応において検討したところ、StとMeOStをそれぞれ目的の導入比で導入するための初期濃度の決定ができた。



4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

今回の検討により、高速なアニオン重合においても反応速度および反応速度比を求めることができることがわかった。さらに任意の導入比を達成するための濃度が計算かのであることも示された。今後は今回開発した高速な反応解析技術により上記の「消費量に差が生じるまでの反応時間」を明らかにするとともに、その時間でモノマーを追添加するシステムの開発により、モノマーの比を一定に保ち、ランダム性を維持した共重合が可能となると期待される。すなわち従来法では不可能な高品質かつ高機能化されたポリマーの社会実装が期待される。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

本補助事業では、フローマイクロリアクターを用いたアニオン重合の速度解析と構造可視化という従来法では不可能な技術開発ができた。本研究ではこれまで補助事業者らが取り組んできた高分子合成化学において、極めて重要な知見が得られ、また統計コポリマー合成すなわち高品質な高分子材料の社会導出における基盤技術が確立できたことから極めて有意義な研究であったといえる。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

該当なし

7 補助事業に係る成果物

(1) 補助事業により作成したもの

該当なし

(2)(1)以外で当事業において作成したもの
該当なし

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 北海道大学大学院理学研究院
(ホッカイドウダイガクダイガクインリガクケンキュウイン)

住 所： 〒060-0810
北海道札幌市北区北10条西8丁目

担 当 者： 教授 永木 愛一郎 (ナガキ アイイチロウ)

担 当 部 署： 北海道大学大学院理学研究院
(ホッカイドウダイガクダイガクインリガクケンキュウイン)

E - m a i l : nagaki@sci.hokudai.ac.jp

U R L : [https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~yuhan/
PublicationAN_20230411.pdf](https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~yuhan/PublicationAN_20230411.pdf) (hokudai.ac.jp) ※32ページ4. (19)